

Din datele obținute se observă, că totalul de flavonozide variază în părțile aeriene și în diferite organe ale speciilor analizate.

În părțile aeriene totalul maxim de flavonozide (%) se observă la *H. perforatum* 5,58 %, totalul minim se observă la *H. hirsutum* L. 2,86 %. În flori totalul maxim de flavonoide (%) este la *H. perforatum* L., în frunze - la *H. tetrapterum* L. În tulpini la toate speciile analizate totalul flavonoidelor este foarte mic.

Concluzii

1. Prin cromatografie pe strat subțire s-a demonstrat prezența flavonozidelor în părțile aeriene ale speciilor analizate (*H. perforatum* L., *H. elegans* Steph., *H. tetrapterum* Fries., *H. hirsutum* L.).

2. Flavonozidele sunt bine reprezentate din punct de vedere cantitativ în speciile de *Hypericum* analizate: părțile aeriene - 2,86% - 5,58 %; flori - 2,99% - 8,22%; frunze - 5,39 - 8,57%, tulpini - 0,36% - 1,53%.

Bibliografie

1. Gîtea Daniela, Șipoș Monica, Tămaș Mircea, Bianca Pașca The analysis of alcoholic extract of *Hypericum* species by UV/VIS spectrophotometry. *Analele Universității din Oradea - Fascicula Biologie*. 2010, vol. XVII / 1, p. 111-115.
2. Natura rezervației „Plaiul fagului”, Chișinău – Rădenii Vechi. 2005, p. 102.
3. Negru Andrei Determinator de plante din flora Republicii Moldova. Chișinău, 2007, p.83.
4. Tămaș Mircea, C. Dragulescu, Iliora Oniga, Florina Gliga, Comparative phytochemical research on some species of *Hypericum* and populations of *H. Perforatum* L.(Hypericaceae) in Romania, *Acta oecologica*. 2001, vol.VIII, 1-2, p.25-31
5. Bruno A. Silva, Federico Ferreres, Joao O. Malva, Alberto C.P. Dias. Phytochemical and antioxidant characterization of *Hypericum perforatum* alcoholic extracts. *Food Chemistri* 90. 2005, p. 157-167.
6. Dall' Agnol R. Et al. Antimicrobial activity of some *Hypericum* species. *Phytomedicine* 10: 2003, p.511 – 516.
7. European Pharmacopoeia 6.0, vol.2, 2008, p. 2958-2959
8. Гейдеман Т. С. Определитель высших растений Молдавской ССР, Кишинев «Штиинца» 1986, с. 369-370.
9. Куркин В.А, Дубищев А. В., Правдивцева О.Е., Зимина Л.Н. Изучение нейротропной активности новых лекарственных препаратов из травы Зверобоя. *Медицинский альманах*. 2009, №4 (9), с.33-36.
10. Правдивцева О. Е., Куркин В. А. Исследование по обоснованию новых подходов к стандартизации сырья и препаратов Зверобоя продырявленного // *Химия растительного сырья*. 2008. №1, с. 81-86.

GLICOZIDE STEROIDICE ACILATE IZOLATE DIN BULBII *LILIUM HENRYI* BAKER

Gheorghe Goreanu

Catedra Farmacognozie și Botanica farmaceutică, USMF "Nicolae Testemițanu"

Summary

*The steroidal acylated glycosides from the bulbs of *Lilium henryi* Baker*

The acylated lilionines G,H,M and N were isolated from the bulbs of *Lilium henryi* Baker and the compounds to be: (G) 3-O-[α -L - rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)] - O - β - D - glucopyranosyde-(25R)-spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O-[(S)-3-hydroxy - 3-methylglutaroyl], (H) 3-O-[β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4)] -O- β -D-glucopyranosyde-(25R) – spirost - 5-en-3 β , 27-diol-

27-O-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)], (M) 3-O-[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)] -O-[β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 3)] - O- β -D-glucopyranosyde]-(25R)-spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O-[(S)-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)] and (N) 3-O-[α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2) -O - (β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4) - O- β -D-glucopyranosyde]-(25R)-spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O[(S)-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)].

Rezumat

Din bulbii *Lilium henryi* Baker au fost izolate lilioninele acilate G,H,M și N cu următoarea structură chimică: (G) 3-O-[α -L-ramnopiranozil (1 \rightarrow 2)]-O- β -D-glucopiranozida-(25 R)-spirost-5-en-3 β , 27 - diol - 27- O - [(S)-3-hidroxi-3-metilglutaroil], (H) 3-O-[β -D-glucopiranozil (1 \rightarrow 4)]-O- β -D - glucopiranozida - (25R) - spirost -5-en-3 β , 27-diol-27-O-(3-hidroxi-3-metilglutaroil), (M) 3-O-[α -L-ramnopiranozil (1 \rightarrow 2)] - O - [β -D-glucopiranozil (1 \rightarrow 3)] - O - β - D-glucopiranozida] - (25R) - spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O- [(S)-3-hidroxi-3-metilglutaroil)] și (N) 3-O-[α -L-ramnopiranozil (1 \rightarrow 2)] - O - [β -D-glucopiranozil (1 \rightarrow 4)] - O- β -D-glucopiranozida] - (25R) - spirost-5-en-3 β , 27 - diol - 27 - O - [(S)-(3-hidroxi-3-metilglutaroil)].

Actualitatea

Utilizarea rațională a resurselor vegetale mondiale reprezintă un complex de probleme printre care depistarea compușilor naturali eficace, ecologic inofensivi, meniți să satisfacă necesitățile medicinei și farmaciei.

E cunoscut că glicozidele steroidice (saponinele) sunt principii active ale multor plante medicinale cu diverse proprietăți terapeutice: hipocolesterolemice [4,5], antioxidante [1,2,3] etc.

Obiectivele

Izolarea glicozidelor steroidice acilate din bulbii *Lilium henryi* Baker și stabilirea ulterioară a structurii lor chimice.

Material și metode

Bulbii proaspeți de *Lilium henryi* Baker

Soluție de 0,05 % bromcrezol – pentru identificarea acidului 3-hidroxi-3-metilglutaric.

Cromatografia în strat subțire de silicagel (CSS) a fost efectuată pe plăci „Silufol-UV-254”. În calitate de dezvoltanți s-au folosit reactivele Sannie și acidul sulfuric concentrat. CSS s-a efectuat în următoarele sisteme:

- a) cloroform – metanol (9 : 1);
- b) cloroform – metanol (7 : 3);
- c) cloroform – metanol (4 : 1);
- d) cloroform – metanol – apă (65 : 25 : 10);
- e) cloroform – metanol – apă (65 : 30 : 5).

Cromatografia prin coloane cu silicagel (CC) a fost efectuată cu utilizarea silicagelului de diferite dimensiuni: 40/100, 100/160 mcm.

Cromatografia pe hârtie (CH) s-a efectuat în sistemul de solvenți n-butanol : benzen : piridină : apă (5 : 1 : 3 : 3), cromatogramele au fost dezvoltate cu fialat de anilină.

Spectroscopia în infraroșu (IR) s-a efectuat pe dispozitivul „Specord 75-IR”.

Temperatura de topire a glicozidelor steroidice s-a determinat pe dispozitivul „Boetius”.

rotația specifică s-a determinat la polarimetru „Ceis”.

Spectrele RMN ^{13}C s-au înregistrat cu dispozitivul WM-250 și AM-400 „Bruker” în soluții de Py-D_5 la temperatura camerei.

Rezultate și discuții

Prin cromatografierea multiplă pe coloană cu silicagel, variind tipul de silicagel și polaritatea sistemului eluant, din extractul etanolic obținut din bulbii de *Lilium henryi* Baker am

individualizat 4 glicozide steroidice pe care le-am numit în ordinea creșterii polarității : lilioninele G, H, M, N. Toate glicozidele dau reacție pozitivă cu reactivul Sannie la analiza prin CSS, deci ele pot fi atribuite la glicozidele din seria spirostanului.

Pentru stabilirea naturii geninice și glucidice glicozidele G, H, M, N au fost supuse hidrolizei acide complete. Agliconul obținut după temperatura de topire, rotația specifică, spectrul IR ($912 > 892 \text{ cm}^{-1}$), mobilitatea cromatografică în strat subțire, în prezența martorilor autentici, pentru lilioninele G, H, M, N s-a identificat izonartogenolul. În hidrolizatul compușilor nominalizați s-au depistat glucoza, ramnoza și acidul 3-hidroxi-3-metilglutaric (HMG) cu soluția de 0,05 % de bromcrezol.

Structura lilioninelor G, H, M și N a fost stabilită cu ajutorul spectroscopiei RMN ^{13}C (tab.1).

Tabelul 1. Datele spectrului ^{13}C RMN (^1H RMN și constantele de interacțiune spin-spin) pentru lilioninele G, H, M, N

| Nr atom „C” | Deplasarea chimică, δ , pm (J, Hz) | | | |
|-------------------|---|---|--|--|
| | G | H | M | N |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 37.7 | 37.6 | 37.7 | 37.7 |
| 2 | 30.4 | 30,3 | 30.4 | 30,3 |
| 3 | 78.1 (3.84) | 78.3 (3.84) | 78.7 (3.85) | 78.4 (3.87) |
| 4 | 39.2 | 39.0 | 39.0 | 38.9 |
| 5 | 141.1 | 140.8 | 140.9 | 141.0 |
| 6 | 121.7 (5.28, J=4.5) | 121.7 (5.26, J=4.5) | 122.0 (5.31, J=4.2) | 122.0 (5.31, J=4.2) |
| 7 | 32.5 | 32.3 | 32.4 | 32.3 |
| 8 | 31.7 | 31.7 | 32.0 | 31.8 |
| 9 | 50.5 | 50.5 | 50.5 | 50.4 |
| 10 | 37.3 | 37.2 | 37.4 | 37.3 |
| 11 | 21.2 | 21.2 | 21.4 | 21.3 |
| 12 | 40.0 | 40.0 | 40.1 | 40.0 |
| 13 | 40.6 | 40.6 | 40.7 | 40.6 |
| 14 | 56.6 | 56.5 | 56.9 | 56.8 |
| 15 | 32.3 | 32.3 | 32.6 | 32.3 |
| 16 | 81.4 | 81.3 | 81.4 | 81.4 |
| 17 | 63.0 | 62.8 | 63.0 (0.79) | 62.0 (0.76) |
| 18 | 16.6 | 16.3 | 16.6 | 16.5 |
| 19 | 19.7 (0.78) | 19.6 (0.78) | 19.7 (0.98) | 19.6 (0.98) |
| 20 | 42.2 | 42.1 | 42.2 | 42.1 |
| 21 | 15.3 (1.09, J=1.0) | 15.2 (1.10, J=1.0) | 15.3 (1.14, J=9.0) | 15.1 (1.06, J=5.0) |
| 22 | 109.2 | 109.8 | 109.6 | 109.6 |
| 23 | 31.3 | 31.2 | 31.4 | 31.2 |
| 24 | 23.8 | 23.9 | 24.0 | 23.8 |
| 25 | 35.9 (1.89) | 36.0 (1.86) | 35.8 | 35.6 |
| 26 | 63.2 (3.72, J=11.0 J=11.0) (3.90, J=10.5 J=11.0) | 64.1 (3.70, J=11.0 J=11.0) (3.92, J=10.5 J=11.0) | 63.3 (3.71, J=11.2 J=11.0) (3.89, J=11.2 J=4.0) | 63.2 (3.62, J=11.0 J=11.0) (3.87, J=11.0 J=4.0) |

Continuarea tab. 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------|--|---|--|---|
| 27 | 66.0 (3.98, J=11.0 J=7.8) (4.3, J=5.4 J=11.0) | 66.3 (3.94, J=11.0 J=7.6) (4.02, J=5.2 J=11.0) | 66.3 (4.0, J=10.0 J=8.0) (4.05, J=10.0 J=8.0) | 66.2 (4.01, J=8.0 J=6.0) (4.06, J=8.0 J=6.0) |
| Glc-1 | | | | |
| | 100.5 (4.88, J=8.0) | 100.2 (4.87, J=9.0) | 100.1 (4.86, J=8.6) | 100.2 (4.87, J=9.0) |
| | 79.5 (4.88, J=8.0) | 79.6 (4.90, J=8.0) | 78.9 (4.16, J=9.0) | 78.5 (4.14, J=9.0) |
| | 78.6 (4.13, J=8.6) | 78.5 (4.12, J=8.5) | 89.5 (4.14, J=9.0) | 76.3 (4.16, J=9.0) |
| | 72.0 (4.17, J=8.9) | 71.8 (4.16, J=9.0) | 69.8 (4.19, J=8.6) | 81.9 (4.18, J=8.6) |
| | 78.6 (3.91, J=4.5) | 78.5 (3.92, J=4.5) | 77.9 (3.81, J=4.0) | 77.6 (3.81, J=4.2) |
| | 62,8 (4.40, J=5.0) | 62,8 (4.21, J=4.0) | 62,7 (4.23, J=5.5) | 62,5 (4.37, J=5.0) |
| | (4.45, J=10.5) | (4.42, J=11.0) | (4.42, J=12.0) | (4.47, J=12.0) |
| Rha | | | | |
| 1 | 102.0 (6.10, J=2.0) | | 102.4 (6.23, J=2.0) | 102.0 (6.14, J=1.9) |
| 2 | 72.6 (4.86, J=3.0) | | 72.7 (4.88, J=2.9) | 72.5 (4.68, J=2.8) |
| 3 | 73.0 (4.56, J=9.5) | | 73.0 (4.56, J=9.0) | 72.9 (4.51, J=8.9) |
| 4 | 74.0 (4.30, J=9.0) | | 74.3 (4.30, J=9.0) | 74.1 (4.18, J=9.0) |
| 5 | 69,8 (4.9, J=6.0) | | 69,8 (4.9, J=6.0) | 69,6 (4.85, J=6.2) |
| 6 | 18,8 (1.70) | | 19,0 (1.70) | 18,8 (1.70) |
| Glc-2 | | | | |
| | | 105,2 (5.02, J=8.0) | 104,7 (5.07, J=8.0) | 105,2 (5.05, J=8.0) |
| | | 74.9 (4.00, J=9.0) | 75.2 (3.99, J=9.0) | 75.1 (3.98, J=9.0) |
| | | 78.1 (4.12, J=9.0) | 77.3 (4.08, J=9.0) | 78.4 (4.19, J=9.0) |
| | | 71.4 (4.06, J=9.0) | 71.4 (4.02, J=9.0) | 71.4 (4.13, J=9.2) |
| | | 78.5 (4.21, J=5.0) | 71.9 (4.00, J=2.0) | 77.8 (3.92, J=2.0) |
| | | 62,0 (4.50, J=12.0) | 62,7 (4.23, J=5.0) | 62,3 (4.23, J=5.2) |
| | | | (4.55, J=12.0) | (4.40, J=11.5) |
| HMG | | | | |
| 1 | 171.7 | 171.8 | 171.7 | 171.9 |
| 2 | 46.6 (3.12) | 46.6 (3.12) | 46.6 (3.12, J=14.5) | 46.7 (3.10, J=15.0) |
| 3 | 70.1 | 70.2 | 70.7 | 70.2 |
| 4 | 46.7 (3.18, J=12.3) | 46.7 (3.18, J=12.3) | 46.7 (3.18, J=15.0) | 47.0 (3.16, J=15.0) |
| 5 | 174.7 | 174.8 | 174.9 | 175.8 |
| 6 | 28.4 (1.78) | 28.8 (1.78) | 28.7 (1.78) | 28.4 (1.78) |

Analizând constantele fizico-chimice și datele RMN ^{13}C am stabilit că lilioninele G, H, M, N au următoarea structură:

lilionina G : 3-O-[α -L-ramnopirazil (1 \rightarrow 2)]-O- β -D-glucopiranozida-(25 R)-spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O-[(S)-3-hidroxi-3-metilglutaroil] (p.t. 236 – 239 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -76 $^{\circ}$ (CH $_3$ OH);

lilionina H : 3-O-[β -D-glucopiranozil(1 \rightarrow 4)]-O- β -D-glucopiranozida - (25R)-spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O-(3-hidroxi-3-metilglutaroil) (p.t. 220 – 225 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -72 $^{\circ}$ (CH $_3$ OH);

lilionina M : 3-O-[α -L-ramnopiranozil (1 \rightarrow 2)] – O – [β -D-glucopiranozil (1 \rightarrow 3)]-O- β -D-glucopiranozida] – (25R) – spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O-[(S)-3-hidroxi-3-metilglutaroil] (p.t. 231 – 235 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -53 $^{\circ}$ (CH $_3$ OH);

lilionina N : 3-O-[α -L-ramnopiranozil (1 \rightarrow 2)] – O – [β -D-glucopiranozil (1 \rightarrow 4)] – O- β - D-glucopiranozida] – (25R) – spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-[(S)-(3-hidroxi-3-metilglutaroil)] (p.t. 225 – 232 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -88 $^{\circ}$ (CH $_3$ OH).

Concluzie

Din bulbii *Lilium henryi* Baker au fost izolate și stabilită structura chimică la 4 glicozide steroidice acilate dintre care lilionina H este o glicozidă nouă.

Bibliografie

1. Goreanu Gh. Proprietatea antioxidantă a asparagozidei H: 3-O-[β -D-Xylp (1 \rightarrow 4)]-O- β -D-Glcp (1 \rightarrow 4)] – O-[β -D – Glcp (1 \rightarrow 3) – O – [β -D – Glcp-1] – 26-O – [β -D – Glcp] – (25S)–furost-5 β , 3 β , 22 α , 26-triol din *Asparagus officinalis* L. În: Curier medical.Chișinău, 2002, nr 2, p.25-27.
2. Goreanu Gh., Bobeică V., Ivanova R., Chintea P. Activitatea antiradicală a glicozidelor steroidice izolate din *Asparagus officinalis* L. În: Curier medical.Chișinău, 2009, nr 3, p.53-55.
3. Goreanu Gh. Proprietatea antioxidantă a tirozidei 3-O-[α -L – Rhap (1 \rightarrow 2)] – O – [β -D – Glcp – (1 \rightarrow 4)] – O – β -D – Glcp-izonartogenina-(25 R) – spirost-5-en-3 β , 27-diol-27-O-(3-hidroxi-3-metilglutaroil) din *Lilium henryi* Baker. În: Analele științifice ale USM. Chișinău, 2000, p. 174-175.
4. Василенко Ю.К., Фролов Л.М., Чомаева С.Х., Скульте И.В., Руссу Г.В., Горяну Г.М. Гиполипидемические свойства суммы стероидных гликозидов из Лилии Генри. В материалах II съезда фармацевтов Молдавии. (Тезисы докладов). Из-во Тимпул. Кишинев, 1985, с. 147-148.
5. Кинтя П.К., Василенко Ю.К., Горяну Г.М. и др. Поиск гипохолестеринемических средств в ряду стероидных гликозидов. В: Химико-фармацевтическом журнале. Москва, Медицина, 1981, nr 9, с.55-60.

CARACTERISTICA FLORISTICĂ A COLECȚIEI DE PLANTE MEDICINALE A CENTRULUI DE CULTIVARE A PLANTELOR MEDICINALE A USMF „NICOLAE TESTEMIȚANU”

Tatiana Calalb, Irina Balan, Ion Ungureanu
Catedra Farmacognozie și Botanică farmaceutică

Summary

Floristic characteristic of the medicinal plants collection of the centre of medicinal plants cultivation of smpu „nicolae testemitanu”

The collection of medicinal plants of the Centre of Medicinal Plants Cultivation of SMPU „Nicolae Testemitanu” were evaluated on the complex of botanical parameters (biomorphological type, period of vegetation, sistematic index, the proportion of local and alohtonic plants), pharmacognostical characteristics accoding the type of vegetal drug (*herba, radices, rhizomata, bulbus, tuber, stipites, gemmae, flores, turiones, fructus, semina*) and its chemical composition, pharmacological effects according to the therapeutical action on the principal organ systems and toxicological aspects based on the type of toxic organ and its chemical composition.

Rezumat

Colecția de plante medicinale a Centrului de Cultivare a Plantelor Medicinale a USMF „Nicolae Testemițanu” s-a evaluat printr-un complex de indici botanici (tipul biomorfologic, durata vieții plantei, compoziția floristică și apartenența sistematică, ponderea PM autohtone și a PM alohtone, PM cultivate și PM spontane din colecție, categoria de rarietate a plantelor, farmacognostic după tipul produsului vegetal (*herba, radices, rhizomata, bulbus, tuber, stipites, gemmae, flores, turiones, fructus, semina*) și compoziția chimică a lor, farmacologic conform